

WPAT - (C) Derwent

AN - 1983-34882K [15]

XA - C1983-034062

TI - Granular compacted bleaching activator mixt. - contg. bleaching activator for per-cpds., water-swelling auxiliary and opt. builder and or dispersant

DC - A97 D25

PA - (BADI) BASF AG

IN - HEINZ R; HETTICHE A; PERNER J; SCHUSTER W; SOMMER K; THEISELT W

NP - 11

NC - 14

PN - EP--75818 A 19830406 DW1983-15 Ger 25p \*

AP: 1982EP-0108646 19820918

DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

- JP58067798 A 19830422 DW1983-22

- DE3138551 A 19830811 DW1983-33

- DE3208216 A 19830908 DW1983-37

- ES8501794 A 19850301 DW1985-22

- EP--75818 B 19851218 DW1985-51 Ger

DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

- DE3268039 G 19860130 DW1986-06

- CA1217301 A 19870203 DW1987-11

- US4695397 A 19870922 DW1987-40

AP: 1986US-0907161 19860915

- EP--75818 B2 19900314 DW1990-11

AP: 1982EP-0108646 19820918

DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

- JP90029719 B 19900702 DW1990-30

AP: 1982JP-0167731 19820928

PR - 1982DE-3208216 19820306; 1981DE-3138551 19810928

CT - DE2855777; EP--37026; DE2263939; DE2651254; JP80002733; JP80021467

No-SR.Pub; 3.Jnl.Ref

IC - C09K-003/00 C11D-003/39 C11D-007/54 D06L-003/02

AB - EP--75818 A

Granular bleach activator compsn., having grain particle size 0.5-3 mm, consists, by wt. of (A) 70-99.5 (75-95)% of at least one bleaching activator substance for per-cpds., (B) 0.5-30 (2.5-15)% of at least one water-swelling auxiliary, pref. cross-linked polyvinyl pyrrolidone or a high mol. wt. carbohydrate, and opt. (C) 1-10 (2.5-10)% of at least one (in)organic builder and/or dispersant, provided the (A), (B) and (C) %-ages add up to 100%. The compsn. is prepd. by compacting (A), (B) and opt. (C), without adding water.

- Pref. (C) is alkali- or alkaline earth metal salt of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, oligomeric or polymeric phosphoric acids, or of nitrilotriacetic-, ethylene diamine tetracetic-, polyacrylic acid, of maleic acid copolymers with

**This Page Blank (uspto)**

acrylic acid or vinyl ethers or of CMC, or the free organic acids themselves.

- The activator compsns. are used in detergent- or bleaching compsns., e.g. for washing textiles at 30-60 deg. C. (B) act as disintegrating agents. The coarse agglomerates disperse spontaneously in the washing liquor and resist storage.

#### EPAB- EP--75818 B

Granular bleach activator compsn., having grain particle size 0.5-3 mm, consists, by wt. of (A) 70-99.5 (75-95)% of at least one bleaching activator substance for per-cpds., (B) 0.5-30 (2.5-15)% of at least one water-swellable auxiliary, pref. cross-linked polyvinyl pyrrolidone or a high mol. wt. carbohydrate, and opt. (C) 1-10 (2.5-10)% of at least one (in)organic builder and/or dispersant, provided the (A), (B) and (C) %-ages add up to 100%. The compsn. is prep'd. by compacting (A), (B) and opt. (C), without adding water.

- Pref. (C) is alkali- or alkaline earth metal salt of  $H_3PO_4$ , oligomeric or polymeric phosphoric acids, or of nitrilotriacetic-, ethylene diamine tetracetic-, polyacrylic acid, of maleic acid copolymers with acrylic acid or vinyl ethers or of CMC, or the free organic acids themselves.
- The activator compsns. are used in detergent- or bleaching compsns., e.g. for washing textiles at 30-60 deg. C. (B) act as disintegrating agents. The coarse agglomerates disperse spontaneously in the washing liquor and resist storage. (25pp)

#### - EP--75818 B

A granular bleach activator for use in a detergent or bleach composition, the granules of the bleach activator having particle sizes of from 0.5 to 3 mm and each being composed of (a) 75-95% by weight of a bleach activator substance for per-compounds and (b) 5-25% by weight of at least one water-swellable auxiliary, and being obtainable by homogeneously mixing components a) and b) in a pulverulent form in which the activator particles (a) have a particle size of about 10-300 microns without the use of water, compacting the mixture without the use of water between mutually contrarotating rolls, and then comminuting the compacted mass. (10pp)

#### USAB- US4695397 A

Prepn. of granular bleaching activator (I) comprises (a) homogeneously mixing the powdered components of (I); (b) compacting the mixt. by feeding it, by means of a feed screw, into the gap between two counterrotating rolls; (c) comminuting the compactate obtd.; and (d) isolating the particles of size 0.5-3 mm.

- (I) consists of (1) 75-95 pts. wt. of bleaching activator(s) comprising pentaacetylglucose, pentapropionylglucose, tetraacetylthylenediamine, tetraacetylglycoluril, carboxylic acid anhydrides, salts of mixed anhydrides and/or phenol ethers; (2) 2.5-15

This Page Blank (uspto)

pts. wt. of water-swellaable assistant(s) comprising starch, cross-linked polyvinylpyrrolidone and/or starch ethers and (3) 2.5-10 pts. wt. of inorganic or organic builder and/or dispersant(s) comprising sodium sulphate, sodium carbonate, alkali metal salts or alkaline earth metal salts of phosphoric acid, oligomeric phosphoric acids, polymeric phosphonic acids, alkali(ne earth) metal salts of nitrilotriacetic acid, alkali(ne earth) metal salts of ethylenediaminetetracetic acid, alkali(ne earth) metal salts of polyacrylic acid, the alkali(ne earth) metal salts of copolymers of maleic acid with acrylic acid, vinyl ethers, one of the organic acids in free form, and/or carboxymethylcellulose without the presence of water.

- USE/ADVANTAGE - Activator has increased shelf-life and disperses rapidly in washing liquor. (7pp)n

- US4695397 A

Prepn. of granular bleaching activator (I) comprises (a) homogeneously mixing the powdered components of (I); (b) compacting the mixt. by feeding it, by means of a feed screw, into the gap between two counter rotating rolls; (c) comminuting the compactate obtd.; and (d) isolating the particles of size 0.5-3 mm.

- (I) consists of (1) 75-95 pts. wt. of bleaching activator(s) comprising pentaacetylglucose, pentapropionylglucose, tetraacetylthylenediamine, tetraacetylglucuril, carboxylic acid anhydrides, salts of mixed anhydrides and/or phenol ethers; (2) 2.5-15 pts. wt. of water-swellaable assistant(s) comprising starch, cross-linked polyvinylpyrrolidone and/or starch ethers and (3) 2.5-10 pts. wt. of inorganic or organic builder and/or dispersant(s) comprising sodium sulphate, sodium carbonate, alkali metal salts or alkaline earth metal salts of phosphoric acid, oligomeric phosphoric acids, polymeric phosphonic acids, alkali(ne earth) metal salts of nitrilotriacetic acid, alkali(ne earth) metal salts of ethylenediaminetetracetic acid, alkali(ne earth) metal salts of polyacrylic acid, the alkali(ne earth) metal salts of copolymers of maleic acid with acrylic acid, vinyl ethers, one of the organic acids in free form, and/or carboxymethylcellulose without the presence of water.

- USE/ADVANTAGE - Activator has increased shelf-life and disperses rapidly in washing liquor.

MC - CPI: A04-D05 A12-W12A D11-A D11-B01 D11-B03 D11-D03

UP - 1983-15

UE - 1983-22; 1983-33; 1983-37; 1985-22; 1985-51; 1986-06; 1987-11; 1987-40; 1990-11; 1990-30

This Page Blank (uspto)

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 82108646.9

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 11 D 3/39**

(22) Anmeldetag: 18.09.82

**C 11 D 3/37, C 11 D 3/22**

(30) Priorität: 28.09.81 DE 3138551  
06.03.82 DE 3208216

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
06.04.83 Patentblatt 83/14

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Sommer, Karl, Dr.  
Am Fischerberg 8  
D-8051 Palzing(DE)

(72) Erfinder: Heinz, Robert  
Heilbronner Strasse 12  
D-6800 Mannheim 51(DE)

(72) Erfinder: Hettche, Albert, Dr.  
Kleiststrasse 12  
D-6717 Hessheim(DE)

(72) Erfinder: Perner, Johannes, Dr.  
Ginsterweg 4  
D-6730 Neustadt(DE)

(72) Erfinder: Schuster, Werner  
Maxburgstrasse 8  
D-6737 Boehl-Ingelheim(DE)

(72) Erfinder: Trieselt, Wolfgang, Dr.  
Alwin-Mittasch-Platz 1  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Körniger Bleichaktivator.

(57) Körniger Bleichaktivator zur Verwendung in einem Wasch- oder Bleichmittel, dessen Körnchen sich jeweils zusammensetzen aus

- a) 70 bis 99,5 Gew. % wenigstens einer Bleichaktivator-substanz für Perverbindungen und
- b) 0,5 bis 30 Gew. % wenigstens eines mit Wasser quellbaren Hilfsstoffs.

**EP 0 075 818 A2**

"Körniger Bleichaktivator"

Die Erfindung betrifft körnige Bleichaktivatoren mit bestimmter Korngröße zur Verwendung in Wasch- oder Bleichmitteln, die mit Wasser quellbare Substanzen als Hilfsstoffe enthalten, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Aktivatoren.

Es ist bekannt, daß Waschmittel, die Perverbindungen als Bleichmittel enthalten, hinsichtlich ihrer bleichenden Wirkung nur bei Temperaturen nahe  $100^{\circ}\text{C}$  einen Erfolg bringen, weil die Perverbindungen, meistens Natriumperborat, bei tieferen Temperaturen noch nicht mit der genügenden Geschwindigkeit zerfallen, um aktiv in den Bleichprozeß eingreifen zu können. Daher hat man schon lange Zeit sogenannte Aktivatoren eingesetzt, die mit der Peroxogruppe der Perverbindungen unter Bildung von Persäuren reagierten, welche letztere aber schon bei  $30$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  aktiv sind, d.h. bei Temperaturen, die für das Waschen empfindlicher Textilien erforderlich sind.

Diese Aktivatoren, zu denen N- und O-Acylverbindungen, wie Anhydride oder Säureamide, sowie Nitrile - eine genauere Aufzählung erfolgt weiter unten - gehören, sind stark hydrolyseempfindlich, vor allem in Gegenwart von in Waschmitteln allgemein üblichen Alkalien. Dieses Problem wird noch dadurch verstärkt, daß die Aktivatoren in Wasser häufig schlecht löslich sind, weshalb man sie in feinstpulverisierter Form, zwecks schnellerer Dispergierbarkeit, einsetzen mußte. Gerade diese feinteilige Form ermöglicht aber wegen der vergrößerten Oberfläche eine verstärkte Hydrolyse der Aktivatoren bei ihrer Lagerung.



Der üblichste Weg zur Abschirmung von Bleichaktivatoren von der Feuchtigkeit besteht darin, sie in Form kleiner, vorzugsweise mit einem Hilfsstoff überzogener Teilchen, zu konfektionieren. Zahlreiche Methoden zur Herstellung solcher Teilchen und ihre Verwendung in Waschmitteln sind in der Literatur beschrieben worden.

In der Mehrzahl der Fälle wird eine organische Substanz oder ein Gemisch organischer Substanzen als Binde- oder Überzugsmittel verwendet, z.B. nichtionische Tenside, Fettsäuren, polymere Materialien oder Wachse.

Aus der DE-OS 26 57 042 ist eine Reinigungsmittelmischung bekannt, die Tetraacetylethylendiamin in Form granulierter Teilchen enthält. Diese Teilchen bestehen z.B. aus dem genannten Aktivator und einer kleineren Menge eines nicht-ionischen Tensids, das einen Schmelzpunkt von wenigstens 35°C aufweist.

Die Verwendung organischer Substanzen hat aber den Nachteil, daß sie im allgemeinen zu Handhabungsproblemen führt, insbesondere in der warmen Jahreszeit, und zwar aufgrund der Klebrigkeit, und ferner den Nachteil, daß die Lösungsgeschwindigkeit bzw. Dispergiergeschwindigkeit aufgrund der erhöhten Zerfallzeit der Körnchen häufig gering ist.

Auch anorganische Substanzen sind für den in Rede stehenden Zweck schon herangezogen worden.

So lehren beispielsweise die GB-PS 1 360 427 Aktivator-Teilchen, die mit Natriumtriphosphat unter Granulierung hergestellt werden, und die DE-OS 28 55 777 granulierte Aktivator-Teilchen, die sich aus einem größeren Anteil des Aktivators selbst und einem geringen Anteil einer hydratisierbaren Salzmischung aus Natriumtriphosphat und einem anderen

Salz zusammensetzen. Auch solche Körnchen haben aber noch ungenügende Eigenschaften. Sofern sie nicht noch überzogen werden, ist ihre Lagerstabilität (Hydrolyse) nicht befriedigend. Der Überzug hingegen schränkt die erforderliche schnelle Dispergierbarkeit in der Waschlauge ein. Insbesondere die Mitverwendung von Wasser als einem der Hilfsstoffe und das zumindest teilweise Verbleiben von Wasser in dem Aktivatorgranulat machte diese sehr temperatur- und hydrolyseempfindlich.

Das im Kristall gebundene Wasser wird z.B. spontan beim Überschreiten des Übergangspunktes freigesetzt und führt zur Zersetzung der Aktivatorkörnchen, wie in der DE-OS 28 55 777 auf Seite 7 beschrieben ist. Der Einsatz gut wasserlöslicher Hilfsstoffe, die die Eigenschaften der Hydratwasserbindung haben, wird mit der Aussage begründet, daß nur so eine zufriedenstellende schnelle Dispergierung der Agglomerate unter Waschbedingungen erreicht wird.

Wasserlösliche Celluloseether, Stärke und Stärkeether sind als Granulierhilfsmittel für Bleichaktivatoren in der EP-OS O 037 026 beschrieben. Wie in der DE-OS 28 55 777 wird u.a. als Hilfsstoff zum Granulieren Wasser eingesetzt. Ebenso wie im ersten Fall bleibt auch hier eine kleine Menge durch die Konfektionierung eingeschlepptes Wasser im Granulat und macht einen Teil der durch den Granulierungsprozeß beabsichtigten Stabilisierung sofort wieder zunichte.

Jede geeignete Methode zur Konfektionierung eines Bleichaktivators verfolgt zwei Ziele. Einmal geht es um eine Verbesserung der Hydrolysestabilität der Aktivatoren, die unabhängig vom chemischen Invidium alle eine leicht verseifbare aktive Gruppe besitzen, die während der Lagerung im alkalischen Waschpulver geschützt werden muß. Zum anderen

5 muß jede geeignete Methode zum Schützen des Bleichaktivators gegenüber der Umgebung die rasche Dispergierung des Aktivators in der Waschlauge zulassen, d.h. die Freisetzung des Aktivators in feinsten Verteilung muß innerhalb einer Zeit deutlich vor dem Ende des Waschzyklus erfolgen, damit optimale Bleichwirkung eintreten kann.

10 Das Ziel der Erfindung besteht darin ohne Einsatz von Wasser und ohne Verwendung von sehr gut wasserlöslichen, hochhydratisierbaren Verbindungen zu aus < 300 µm-Teilchen aufgebauten Agglomeraten zu kommen, die eine möglichst kleine innere Oberfläche haben, aus denen kein Restwasser abgedampft werden muß, und die trotz dieser, bisher als  
15 prohibitiv für gute Dispergierung bekannten Parametern, sich spontan in der Waschlauge fein dispergieren und bei der Lagerung im Vergleich zum Stand der Technik eine deutlich bessere Lagerstabilität erreichen.

20 Ein weiteres Ziel war ein möglichst einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung solcher körniger Aktivatoren mit einer Grobteilchengröße, die der der anderen in Trockenwaschmitteln üblichen Inhaltsstoffe entspricht, und die im allgemeinen bei 0,5 bis 3 mm liegt.

25 Diese Ziele wurden mit körnigen Bleichaktivatoren bestimmter Zusammensetzung und einem Verfahren zu ihrer Herstellung erreicht, wie in den Patentansprüchen 1 bis 5 bzw. 6 definiert ist.

30 Die Teilchen weisen im allgemeinen eine Teilchengröße von 0,5 bis 3 mm, vorzugsweise 0,5 bis 2 mm auf und setzen sich aus 70 bis 99,5, vorzugsweise 75 bis 95 Gew.% einer Bleichaktivatorsubstanz für Perverbindungen und 0,5 bis 30, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.% wenigstens eines mit  
35 Wasser quellbaren Hilfsstoffe zusammen. Bevorzugt enthal-

ten sie noch zusätzlich 1 bis 10, vorzugsweise 2,5 bis 10 Gew.% eines anorganischen oder organischen Gerüststoffs und/oder Dispergiermittels; die Summe der Prozentzahlen muß selbstverständlich jeweils 100 betragen.

5

Bleichaktivatoren für Perverbindungen sind z.B. O- und N-acylierte Verbindungen, wie Pentaacetylglucose (PAG), Pentapropionylglucose (PPG), Tetraacetylethylendiamin (TAED), Tetraacetylglycoluril (TAGU), Carbonsäureanhydride, wie Bernsteinsäure-, Benzoesäure- oder Phthalsäureanhydrid, oder auch Salze gemischter Anhydride, wie Natrium- oder Magnesiumdiacetylphosphat (NADAP bzw. MGDAP), sowie Phenolester wie p-Carboxylphenylacetat, p-Sulfonylphenylacetat, p-Cresylacetat oder Phenylacetat.

15

Der mit Wasser quellbare Hilfsstoff ist im Gegensatz zu den früher benutzten Hilfsstoffen eine Substanz, die sich in Wasser bei den Washtemperaturen von höchstens 70°C nicht oder nur langsam löst, sondern nur quellbar, d.h. unter starker Volumenvergrößerung Wasser aufzunehmen in der Lage ist. Damit ist die Funktion des Hilfsstoffs klar ersichtlich: Die Körnchen, die aus einer Mischung staubfeiner Mikropartikel der Aktivatorsubstanz und des Hilfsstoffes bestehen, werden unter Einwirkung des Wasser auseinander gerissen - es ist somit hier kein nichtionisches Tensid als Emulgator oder ein leicht löslicher Hilfsstoff mit hoher Hydratwasserbindung für die Dispergierung der Teilchen notwendig.

20

25

Der quellbare Hilfsstoff bewirkt somit, da er als "Sprengmittel" wirkt, eine sofortige Dispergierung.

30

Hilfsstoffe im Sinne der Erfindung sind einmal hochmolekulare Kohlenhydrate, wie Stärke, pulverisierte Cellulose, Holzschliff, wie er in der Papierindustrie eingesetzt

35

wird, oder vernetztes Polyvinylpyrrolidon (PVP), das bekanntlich in der pharmazeutischen Industrie als Tabletten-sprengmittel Verwendung findet. Bevorzugt setzt man Stärke oder das vernetzte PVP, aber auch Stärkeether wie z.B. Carboxymethylcellulose ein.

Die vorzugsweise zusätzlich anwesenden Gerüststoffe und/oder Dispergiermittel im Sinne der Erfindung sind anorganische, wie Natriumsulfat, Natriumcarbonat, sodann bevorzugt Alkali- oder Erdalkalisalze von Phosphorsäure, oligomerer- oder polymerer Phosphorsäuren und organische, wie die Alkali- bzw. Erdalkalisalze der Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Polyacrylsäure, von Copolymeren der Maleinsäure mit Acrylsäure oder Vinylether sowie Carboxymethylcellulose. Die genannten organischen Säuren können auch in freier Form eingesetzt werden. Besonders als Dispergiermittel sind Nitrilotriacetat, Ethylendiamintriacetat, Tripolyphosphat, Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymere als Na-Salz und Carboxymethylcellulose (CMC) zu empfehlen. Auch Mischungen der genannten Stoffe können eingesetzt werden.

CMC ist erfindungsgemäß sowohl als Hilfsstoff b als auch als Komponente c einsetzbar, d.h. der Bleichaktivator kann neben der Aktivatorsubstanz ausschließlich CMC enthalten. Die Menge an CMC ist dann so zu bemessen, daß die definitionsgemäßen Prozentangaben für die Komponente a und b Berücksichtigung finden, d.h. CMC ist in diesem Falle zu 1,5 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.% in dem Bleichaktivator enthalten.

Die Wirkung der Kombination aus Aktivator, quellbarer Hilfsstoffe und gegebenenfalls Gerüststoff und/oder Dispergiermittel ist zusätzlich insoweit überraschend, als man durch Zusatz der sowohl sauer als auch alkalisch reagie-

renden Komponente c zu einer deutlichen Erhöhung der Lager-  
stabilität des Kompaktates kommt. Aus anderen Untersuchun-  
gen ist jedoch klar ersichtlich, daß die Hydrolyse der  
Aktivatoren unter sauren und insbesondere alkalischen Be-  
dingungen sehr stark beschleunigt wird.

Die Kombination führt außerdem zu einem Kompaktat, das  
sich problemlos binnen weniger Minuten in der Waschlauge  
dispergiert. Die Teilchengröße der dispergierten Teilchen  
liegt in der gleichen Größenordnung; überraschenderweise  
geht der Grobanteil im Vergleich zu dem des bei der Kom-  
paktierung eingesetzten Feinpulvers sogar deutlich zurück.

Die Herstellung des gekörnten Aktivators erfolgt erfin-  
dungsgemäß durch Kompaktieren der Mischung der Einzelkom-  
ponenten.

Die Methode des Pelletisierens oder aufbauenden Granu-  
lierens versagt in diesem Falle, da kein Bindemittel und  
auch kein Wasser anwesend ist, das z.B. beim Einsatz der  
oben genannten Phosphate - sie werden in wäßriger Lösung  
auf das zu granulierende Gut aufgesprüht - oder auch bei  
Verwendung von Stärke- oder Celluloseethern erforderlich  
ist.

Die Herstellung des körnigen Aktivators geht im einzelnen  
z.B. in der Weise vor sich, daß man zunächst eine defini-  
tionsgemäße homogene Mischung des pulverförmigen Hilfs-  
stoffs, der pulverförmigen Aktivatorssubstanz und des pul-  
verförmigen Gerüststoffs und/oder Dispergiermittels, bei  
der die Aktivatorteilchen i.a. eine Teilchengröße von ca.  
10 bis 300  $\mu$ m aufweisen, herstellt und diese kompaktiert.  
Das Kompaktieren kann in der Weise erfolgen, daß man die  
vorgenannte Pulvermischung mittels einer Stopfschnecke in  
den Spalt zweier sich gegeneinander drehender Walzen för-

dert und zwischen den Walzen verpreßt. das entstehende Band ("Schülpe") wird auf einem Zerkleinerer gebrochen und auf einem Siebzerkleinerer auf die gewünschte Korngröße (zweckmäßigerweise 0,5 bis 3 mm) begrenzt.

5

Das Gut, dessen Teilchengröße außerhalb der gewünschten Grenzen liegt, wird abgetrennt und dem Kompaktor zusammen mit weiterer zu kompaktierender Mischung wieder zugeführt.

10

Der entstehende körnige Aktivator ist überraschenderweise, wie wir feststellen konnten, sehr gut lagerstabil, was man nicht erwarten konnte, da die unlöslichen und lediglich mit Wasser quellbaren Hilfsstoffe ja keinerlei Schutzfunktionen (Überzug) gegenüber den Aktivatorsubstanzen in dem Sinne ausüben, wie dies gemäß den bisherigen Publikationen der Fall sein müßte. Die Lagerstabilität ist, wie wir ebenfalls festgestellt haben, in vielen Fällen sogar besser, was sich in der verbesserten Bleichwirkung der lange gelagerten erfindungsgemäßen Aktivatoren gegenüber ebenso lange gelagerten Aktivatoren gemäß dem Stand der Technik zeigte. Durch den Zusatz der Komponente c ist sogar noch eine gesteigerte Aktivität zu erreichen.

15

20

25

Die nun folgenden Beispiele und Testergebnisse erläutern die Erfindung, soweit der Bleichaktivator aus den Komponenten a und b ausschließlich zusammengesetzt ist.

### Beispiele

30

Prüfung der Lagerstabilität der körnigen Aktivatoren

1) Herstellung des Testwaschpulvers

35

Jeweils 80 Teile eines aus einem Sprühturm kommenden Waschpulvers, dem noch Perborat zugemischt werden

5 muß, werden mit ca. 10 Teilen TAED-Kompaktat  
 = 8 Teile 100 %iges TAED gut gemischt. Die genaue  
 Menge an Kompaktat bestimmt sich aus dem TAED-Gehalt  
 des Kompaktats. Enthält es weniger als 20 Gew.% an  
 Hilfsstoff, wird noch zusätzlich die auf 100 % fehlen-  
 de Menge  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zugemischt.

Das Testwaschpulver weist folgende Zusammensetzung auf:

10	Alkylbenzolsulfonat	10 %
	$\text{C}_{13}/\text{C}_{15}$ -Alkylglykoether (9-14 % Ethylenoxid)	3 %
	Natriumtripolyphosphat	40 %
	Magnesiumsilikat	4 %
15	Carboxymethylcellulose	2 %
	Natriumperborat-Tetrahydrat	10 %
	Kaltbleichaktivator	8 %
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	x %

## 20 2) Durchführung der Lagerversuche

25 Jeweils 20 bis 30 g der so hergestellten Waschpulver-  
 mischung werden in offenen Petrischalen im Klimaschrank  
 bei 38°C und 76 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert.  
 Die Bleichwirkung wird nach der Abmischung sofort sowie  
 nach 21 und 42 Tagen Lagerung bestimmt.

30 Verglichen wird mit der Bleichwirkung einer Pulver-  
 mischung  $W_0$  die 10 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anstelle des Kompaktats  
 enthält (keine Aktivierung) und mit der gleichen  
 Waschpulvermischung, dem vor jedem Bleichversuch 8 %  
 des kompaktierten Aktivators, bzw. eines Aktivator-  
 granulats gemäß dem Stand der Technik zugemischt  
 wird.



Da das Pulver  $W_0$  ebenfalls der Lagerung unterworfen wird, hat die geringe Zersetzung des Perborats keinen Einfluß auf die relativierten Meßergebnisse, die so weitgehend nur die Hydrolyse des Aktivators angeben.

5

## 3) Prüfung der Bleichwirkung des Testwaschpulver

## a) Versuchsbedingungen:

10

Prüfgerät: Launder-Ometer

Wasserhärte: 16°C

Flottemenge: 250 ml

Flottenverhältnis: 1 : 12,5

Waschmittelkonzentration: 7 g/l

15

## b) Testgewebe:

10 g Baumwollnessel roh (Weißgrad ca. 59 %)

20

5 g gebleichter Baumwollnessel mit Rotweinschmutzung (Weißgrad ca. 70 %)

5 g gebleichter Baumwollnessel mit Teeanschmutzung (Weißgrad ca. 54 %)

25

Die drei verschiedenen Testgewebe jeweils 30 min gewaschen bei Raumtemperatur, 25 bis 45°C und 35 bis 60°C ergeben nach Weißgradmessung 9 Werte, die aufsummiert werden. Durch diese Summenbildung und durch Doppelbestimmung erreichen die Werte einen ausreichenden Grad an Zuverlässigkeit.

30

Die Weißgrade wurden mit dem ELREPHO-Gerät der Fa. Zeiss mit Filter 8, Xenonlampe mit FL 46 gemessen.

35

Die Differenz der Summen der Weißgrade von  $W_{100}$  (s. unten) und  $W_0$ , multipliziert mit 100, ergibt die Aktivierung des unzersetzten Aktivators (100 %). Die Differenz der Weißgradsummen von  $M_x$  und  $M_0$ , multipliziert mit 100 ergibt die nach der Lagerung verbliebene Aktivität des Pulvers  $M_x$  in Prozent.

Jeweils 80 Teile des aus dem Sprühturm kommenden Waschpulvers und 10 Teile Natriumperborat wurden mit dem unten genannten jeweiligen Aktivator so vermischt, daß sich ein Gehalt von 8 Teilen Tetraacetylenhydriamin (TAED) im Pulver einstellt. Eventuell fehlende Zusatzmengen wurden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf 100 Teile ergänzt.

Es bedeuten

- $W_0$  = Waschpulver ohne Aktivator (nur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
- $W_{100}$  = Waschpulver + kristalline TAED (8 %) zugesetzt vor jedem Bleichversuch
- $W_3$  = Waschpulver + 8 % TAED kompaktiert mit 5 % Maisstärke - bezogen auf TAED -, Korngröße 2 mm
- $W_4$  = Waschpulver  $M_3$ , TAED-Kompaktat zusätzlich überzogen mit 4 % 25-fach ethoxyliertem Fettalkohol
- $W_5$  = Waschpulver  $M_3$ , TAED-Kompaktat zusätzlich überzogen mit 8 % 25-fach ethoxyliertem Fettalkohol
- $W_6$  = Waschpulver + 8 % TAED kompaktiert mit 5 % vernetztem Polyvinylpyrrolidon - bezogen auf TAED

W<sub>7</sub> = Waschpulver + 8% TAED kompaktiert mit 3 % Maisstärke - bezogen auf TAED - Korngröße 0,8-1,5 mm

5 W<sub>8</sub> = Waschpulver + 8 % TAED kompaktiert mit 10 % Maisstärke - bezogen auf TAED.

W<sub>9</sub> = Waschpulver + 8 % TAED kompaktiert mit 5 % Hydroxymethylcellulose

10 W<sub>10</sub> = Waschpulver + 8 % TAED granuliert gemäß DE-OS 28 55 777, Beispiel 1

W<sub>11</sub> = Waschpulver + 8 % kristallines nicht kompaktiertes TAED

15

Die Bleichergebnisse sind aus der nun folgenden Tabelle I ersichtlich.

20

25

30

35

11e I

Bei- spiel Nr.	Summe aller Weißgrade nach 3 Wochen	nach 6 Wochen	Lagerung	% Aktivierung sofort	nach 3 Wochen	nach 6 Wochen	Auflösungsgeschwin- digkeit des ent- sprechenden Kompak- tats
1	615	614	607	0	0	0	-
2	670	665	663	100	100	100	-
3	667	661	654	94	93	84	Korn zerfällt sofort
4	666	658	650	93	86	77	zerfällt nach 8 min
5	672	659	652	(100)	88	80	zerfällt nach 8 min
6	666	660	652	93	90	80	zerfällt nach 30 sek
7	666	659	652	93	88	80	zerfällt nach 3 min
8	667	660	654	94	90	84	zerfällt sofort
9	666	660	650	93	90	77	zerfällt nach 5 min
10	665	661	642	91	92	63	zerfällt nach 30 sek
11	667	645	621	94	61	25	-

Die nun folgenden Beispiele erläutern die bevorzugte Dreierkombination aus a), b) und c).

#### Prüfung der Lagerstabilität der körnigen Aktivatoren

5

##### 1. Herstellung des Testwaschpulvers

Ein Testwaschpulver wird durch Abmischen eines Turm-  
 pulvers mit 10 % Perborat und soviel konfektioniertem  
 Kaltbleichaktivator, daß 8 % Aktivator 100 % im Wasch-  
 mittel enthalten sind. Mit 33 % Natriumsulfat wird auf  
 100 % Waschmittelformulierung aufgefüllt. Bei Verwen-  
 dung von konfektioniertem Kaltbleichaktivatoren wird  
 das Dispergiermittel gegen die 33 % Natriumsulfat auf-  
 gerechnet.

15

Das Testwaschpulver weist nach dem Abmischen folgende Zusammensetzung auf:

20	Alkylbenzolsulfonat	10 %
	C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Alkylglykoether (9 bis 14 Mol EO) (Ethylenoxid)	3 %
	Natriumtripolyphosphat	30 %
	Magnesiumsilikat	4 %
25	Carboxymethylcellulose	2 %
	Natriumperborat-Tetrahydrat	10 %
	Kaltbleichaktivator ber. 100 %	8 %
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	33 %

##### 2. Durchführung der Lagerversuche

30

Jeweils 30 g der so hergestellten Waschpulvermischun-  
 gen W<sub>x</sub> werden in offenen Petrischalen im Klimaschrank  
 bei 40°C und 76 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert.

35

Die Bleichwirkung wird nach der Abmischung sofort sowie nach 21, 42 und 84 Tagen Lagerung bestimmt.

Verglichen wird mit der Bleichwirkung einer Pulvermischung  $W_0$ , die  $Na_2SO_4$  anstelle des Kaltbleichaktivators enthält (keine Aktivierung) und mit der gleichen Waschpulvermischung, der vor jedem Bleichversuch 8 % kristalliner Aktivator frisch zugesetzt wird ( $W_{100}$ ) (Versuch 17 und 18).

Da das Pulver  $W_0$  ebenfalls der Lagerung unterworfen wird, hat die geringe Zersetzung des Perborats keinen Einfluß auf die relativierten Meßergebnisse, die so weitgehend nur die Hydrolyse des Aktivators angeben.

### 3. Prüfung der Bleichwirkung des Testwaschpulvers

#### a) Versuchsbedingungen:

Prüfgerät:	Lauder-Ometer
Wasserhärte:	16°d
Flottenmenge:	250 ml
Flottenverhältnis:	1:12,5
Waschmittelkonzentration:	7 g/l

#### b) Testgewebe:

- 10 g Baumwollnessel roh (Weißgrad ca. 59 %)
- 5 g gebleichter Baumwollnessel mit Rotweinschmutzung (Weißgrad ca. 70 %)
- 5 g gebleichter Baumwollnessel mit Teeanschmutzung (Weißgrad ca. 54 %)

Die drei verschiedenen Testgewebe jeweils 30 min gewaschen bei Raumtemperatur, 25 bis 45°C und 35 bis 60°C

ergeben nach Weißgradmessung 9 Werte, die aufsummiert werden. Durch diese Summenbildung und durch Doppelbestimmung erreichen die Werte einen ausreichenden Grad an Zuverlässigkeit.

5

Die Weißgrade wurden mit dem ELREPHO-Gerät der Fa. Zeiss mit Filter 8, Xenonlampe mit FL 46 gemessen.

10

Die Differenz der Summen der Weißgrade von  $W_{100}$  und  $W_0$ , entspricht 100 %iger Aktivierung. Die Aktivierung in % einer Mischung berechnet sich nach der folgenden Formel

15

$$\% \text{ Aktivierung} = \frac{\sum W_x - \sum W_0 \cdot 100}{\sum W_{100} - \sum W_0}$$

20

$\sum W_x$  soll dabei die Summe der Weißgrade der Waschmittelmischung  $W_x$  sein,  $\sum W_0$  und  $\sum W_{100}$  sind die Summen der Weißgrade der beiden vorher beschriebenen Mischungen mit der Aktivierung Null und 100 %.

### Beispiel 12

25

In einem kontinuierlich laufenden Lödige-Mischer wird eine Mischung aus 90 Teilen Tetraacetythyldiamin (TAED) mit spezieller Teilchengrößenverteilung<sup>1</sup>, 5 Teilen Maisstärke und 5 Teilen Natriumtripolyphosphat homogenisiert, mittels einer Zuführschnecke einer Walzenpresse zugeführt und zu Schülpen verdichtet. Die Schülpe wird in einer Hammermühle zerkleinert. Anschließende Fraktionierung führt zu einer Nutzfraktion mit einer Teilchengröße zwischen 0,5 und 2 mm Durchmesser. Über- und Untergrößen an Granulat gehen in die Mahlung bzw. Kompaktierung zurück.

35

Erhalten wird ein Splittgranulat der Zusammensetzung:

90 Teile TAED  
5 Teile Maisstärke  
5 Teile Natriumtripolyphosphat,

1 Teilchengrößenverteilung: TAED

0- 50,um	30 %
50-100,um	20 %
100-200,um	20 %
> 200,um	30 %

das zusammen mit Natriumperborat und gegebenenfalls Natriumsulfat einem sogenannten Turmpulver dergestalt zugesetzt wird, daß ein Waschpulver entsteht, das die auf Seite 10 beschriebene Zusammensetzung hat.

Analog zu Beispiel 12 wurden analoge Kompaktierungen mit unterschiedlichen Mengen an Hilfs- und Zuschlagstoffen durchgeführt. Die Produktzusammensetzung ist den nun folgenden Beispielen 13 bis 25 zu entnehmen (Tabelle II).

25

30

35



Tabelle II

Reispiet	Aktivator	Quellmittel	Dispergierrmittel
13	85 Tl. TAED	5 Tl. Maisstärke	10 Tl. Na-Salz eines Maleinsäure/ Acrylsäure-Copolymeren vom K-Wert 45 <sup>x</sup>
14	90 Tl. TAED	5 Tl. Kartoffelstärke	5 Tl. Nitritotriessigsäure- Na-Salz
15	95 Tl. TAED	2,5 Tl. Carboxymethyl- cellulose	1,5 Tl. Carboxymethylcellulose <sup>xx</sup>
16	85 Tl. TAED	5 Tl. Maisstärke	10 Tl. Natriumtripolyphosphat
17	85 Tl. TAED	5 Tl. Maisstärke	10 Tl. Natriumsulfat
18	80 Tl. PAG	15 Tl. Maisstärke	5 Tl. Carboxymethylcellulose
19	80 Tl. PAG	10 Tl. Maisstärke	10 Tl. Natriumtripolyphosphat
20	70 Tl. PAG	25 Tl. Maisstärke	5 Tl. Natriumtripolyphosphat
21	80 Tl. PAG	15 Tl. Stärke	5 Tl. Maleinsäure-Acrylsäure- Copolymeres K-Wert 25 <sup>x</sup>
22	80 PAG	17,5 Tl. Maisstärke	2,5 Tl. Maleinsäure-Acrylsäure- Copolymeres K-Wert 40 <sup>x</sup>
23	80 PAG	15 Tl. Maisstärke	5 Tl. Polyacrylsäure K-Wert 50 <sup>x</sup>
24	70 PAG	25 Tl. Maisstärke	5 Tl. Methylhydroxyethyl- cellulose <sup>xxx</sup>
25	92,5 PAG	5 Tl. Maisstärke	2,5 Tl. Polyacrylsäure K-Wert 40

x gemessen in 2 % wäßriger Lösung

xx Tylose CR

xxx Tylose MHB

Die in den Beispielen 12 bis 25 beschriebenen Splittgranu-  
late wurden nun entsprechend der geschilderten Prüfmethode  
in ein Testwaschpulver eingearbeitet und auf seine akti-  
vierende Wirkung geprüft. Als Ergebnis wurden die Wascher-  
5 gebnisse im Weißgrad der verschieden angeschmutzten bei  
unterschiedlichen Temperaturen gewaschenen Gewebe gewer-  
tet. Als 100 % Weißgrad wurde der Weißgrad gewertet, der  
mit einem Waschmittel (Turmpulver + Perborat) + TAED, Bei-  
spiel 28 und PAG, Beispiel 29, erhalten wurde. Die %-Akti-  
10 vierung nach der Lagerung wurden entsprechend der vorher  
angegebenen Formel berechnet.

Aktivierungswerte in % bezogen auf den Anfangswert (keine  
Lagerung) nach 21 Tagen, 42 Tagen und 84 Tagen Lagerung  
15 des Waschpulvers + Aktivator.

20

25

30

35

0075818

Beispiel Nr.	Aktivator Bsp.-Nr.	vor Lagerung	% Aktivierung		
			nach 21 Tagen	nach 42 Tagen	nach 84 Tagen
26	DE-OS 28 55 777 Beispiel 2	98	62	27	0
27	EP-OS 0 037 026 Beispiel 1	98	61	49	5
28	-	100	22	0	0
29	-	100	10	0	0
30	1	100	100	70	10
31	2	98	85	80	16
32	3	96	90	85	16
33	4	100	80	60	5
34	5	95	75	65	10
35	6	96	90	60	5
36	7	100	85	60	5
37	8	95	75	45	0
38	9	98	85	65	15
39	10	97	85	65	15
40	11	100	85	70	12
41	12	98	80	65	8
42	13	98	85	75	14
43	14	97	65	35	0

Tabelle III

Wichtig für erfolgreiches Bleichen ist das schnelle Disper-  
gieren des Bleichaktivators in der Bleichlauge.

5 Grobe Kaltbleichaktivatoren haben eine zu geringe Ober-  
fläche, außerdem können sie auch in ungünstigen Fällen,  
wenn sie sich in der Wäsche ablagern, zusammen mit Per-  
borat zu Faserschädigungen führen. Aus all diesen Gründen  
ist die spontane Dispergierung der Agglomerate, seien es  
Mischergranulate oder Kompaktate, in der Waschlauge erfor-  
10 derlich.

Da die Kompaktate unter hohem Walzendruck hergestellt wer-  
den, Mischergranulate hingegen nur agglomeriert werden,  
war zu befürchten, daß Kompaktate bezüglich der Disper-  
15 gierung in der Waschlauge den Mischergranulaten deutlich  
unterlegen sind.

Überraschenderweise verhalten sich die hier beschriebenen  
Kompaktate bei der Dispergierung ebenso günstig wie die  
20 Mischergranulate. Sie haben sogar einen Vorteil. Der Grob-  
anteil des Ausgangsaktivators der  $>200\mu$ m Durchmesser hat  
wird durch die Kompaktierung noch zerdrückt, d.h. er wird  
geringer.

25 In der Tabelle IV sind die Dispergierzeiten und die Teil-  
chengrößenverteilung von einigen Beispielen angegeben.

30

35

Beispiel	eingesetztes Produkt Bspl.-Nr.	Beurteilung nach <sup>x</sup> 5 min Rühren	Teilchengrößenverteilung im Ver- gleich zum eingesetzten Fein- pulver
44	1	voll dispergiert	Anteil 200, um von 30 % auf 20 % reduziert
45	5	voll dispergiert	Anteil 200, um von 30 % auf 20 % reduziert
46	DE-OS 28 55 777 Beispiel 2	voll dispergiert	keine Änderung

<sup>x</sup> Magnetrührer 100 U/min

Patentansprüche

1. Körniger Bleichaktivator zur Verwendung in einem  
Wasch- oder Bleichmittel, dessen Körnchen Teilchen-  
5 größen von 0,5 bis 3 mm aufweisen und sich jeweils  
zusammensetzen aus
- a) 70 bis 99,5-Gew.% wenigstens einer Bleichaktiva-  
torsubstanz für Perverbindungen und
- 10 b) 0,5 bis 30 Gew.% wenigstens eines mit Wasser  
quellbaren Hilfsstoffs,
- und die ohne Einsatz von Wasser durch Kompaktieren  
der Komponenten a) und b) hergestellt worden sind.
- 15 2. Körniger Bleichaktivator nach Anspruch 1, enthaltend  
zusätzlich
- c) 1 bis 10 Gew.% wenigstens eines anorganischen  
20 oder organischen Gerüststoffs und/oder Disper-  
giermittels mit der Maßgabe einkompaktiert, daß  
sich die prozentualen Anteile von a, b und c auf  
100 % ergänzen.
- 25 3. Bleichaktivator nach Anspruch 1 oder 2, dessen Körn-  
chen sich zusammensetzen aus 75 bis 95 Gew.% der  
Bleichaktivatorsubstanz, 2,5 bis 15 Gew.% des Hilfs-  
stoffs und 2,5 bis 10 Gew.% des Gerüststoffs und/oder  
Dispergiermittels.
- 30 4. Bleichaktivator nach Anspruch 1 bis 3, bei dem der  
Hilfsstoff b vernetztes Polyvinylpyrrolidon oder ein  
hochmolekulares Kohlenhydrat ist.
- 35

5. Bleichaktivator nach Ansprüchen 1 bis 4, bei dem die Komponente c durch Alkali- oder Erdalkalimetallsalze der Phosphorsäure, oligomerer oder polymerer Phosphorsäuren, Alkali- oder Erdalkalimetallsalze der Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Polyacrylsäure, der Maleinsäureacrylsäure oder -vinylether Copolymerisate oder durch die freien genannten organischen Säuren selbst sowie durch Carboxymethylcellulose dargestellt wird.
6. Verfahren zur Herstellung körniger Bleichaktivatoren gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man 70 bis 99,5 Gewichtsteile einer Bleichaktivatorsubstanz für Perverbindungen mit 0,5 bis 30 Gewichtsteilen eines mit Wasser quellbaren Hilfsstoffs und gegebenenfalls 1 bis 10 Gewichtsteile eines anorganischen oder organischen Gerüststoffs und/oder Dispergiermittels in pulverisierter Form homogen ohne Mitverwendung von Wasser als Hilfsstoff mit der Maßgabe vermischt, daß die Summe der Gewichtsteile jeweils 100 beträgt, die Mischung kompaktiert und die kompaktierte Masse anschließend zerkleinert und die Anteile mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 3 mm in an sich bekannter Weise abtrennt.

**This Page Blank (uspto)**